

C 08 g 41/00
C 08 k
D 01 f

25(1) D 4
25(1) A 231-61
26(5) E 01
42 D 11

昭48-20220

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和 48 年(1973)6 月 19 日

発明の数 1

(全 5 頁)

1

2

④ 白色度の改善されたポリアミド成形物の製造方法

① 特 願 昭 4 4 - 9 9 5 5 3

② 出 願 昭 4 4 (1 9 6 9) 1 2 月 1 0 日 5

③ 発 明 者 浜中寧

教習市松島 1 6 の 1

同 河本健一

同所

同 小林亮

同所

⑦ 出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜通 2 の 8

⑧ 代 理 人 弁理士 安達世般 外 2 名

発明の詳細な説明

本発明はキシリレンジアミンをジアミン成分として含有する白色度の改善されたポリアミド成形物の製造方法に関するものである。

メタキシリレンジアミンをジアミン成分として脂肪酸ジカルボンとから得られる高分子量のポリアミドに関しては、特公昭 3 2 - 4 1 4 9 号、特公昭 3 5 - 7 5 9 6 号公報に記載されているが、これら公知の重合体はキシリレンジアミン自身が熱的に不安定であるために加熱重合時あるいは溶融成形時においてナイロン 6 などに比して着色し易いという欠点がある。最近キシリレンジアミンを用いた共重合ナイロンについて種々検討されているが、その重合体の着色性についても未だ改善されていない。キシリレンジアミンを成分とするポリアミドが高ヤング率を有する繊維であるとして認められているにもかかわらず、着色性があるために未だ商品生産されるに至っていないのである。

本発明者らはキシリレンジアミン成分を含むポリアミドの着色の原因を解明すべく研究を重ねた結果、加熱重合時および固体重合体の再溶融（成形のための再溶融）時に着色が生じることを見出

すと共に、(1)該ポリアミド製造の仕込段階および(2)該重合生成体を中間成型物に固化した後再溶融するに先立つて次亜リン酸成分を共存させることによつて着色を防止しうることを見出した。

すなわち本発明は、キシリレンジアミンを成分とするポリアミド成型物を作るにあたり、次亜リン酸成分を(1)該ポリアミド製造の仕込み段階および(2)重合後少なくとも 1 度は固体の中間成形物とし次いで再溶融し成形するに当たり、再溶融に先立ち 1 0 ~ 1 0 0 0 p. p. m の次亜リン酸成分を中間成形物に含有ないし付着することを特徴とする白色度の改善されたポリアミド成形物の製造方法である。

本発明において固体の中間成形物が次亜リン酸成分を含有（新たに付着させたものでなくすでに含有しているもの）していてもいなくてもそのまま再溶融されると着色する原因は明らかではないが中間成形物中に含まれている次亜リン酸成分は加熱成型されたときに着色防止作用をするとともにそれ自体は何らかの安定な構造に変化し再溶融時にはもはや着色防止作用を示さなくなるものと考えられる。

本発明におけるキシリレンジアミンを成分とするポリアミドは、メタキシリレンジアミン、またはパラキシリレンジアミンを 3 0 モル % 以下含有する混合メタキシリレンジアミンと炭素数 6 , 8 もしくは 1 0 の α - ω - 脂肪酸二塩基酸との重縮合体、ならびにメタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンもしくはそれらの混合ジアミンと上記二塩基酸との等モル成分を少なくとも 5 モル % 含有する周知のポリアミド形成性成分との共重合体である。そして周知のポリアミド形成性成分には ϵ - カプロラクタム、エナントラクタム、 β - ピロラクタム等のラクタム類、炭素数 6 ~ 1 2 の α - ω - アミノ酸類、ナイロン 6 - 6 塩、ナイロン 6 - 1 0 塩、ヘキサメチレンジアミンモニウム、フタレート等のナイロン塩、その他に 3 - 3 -

3

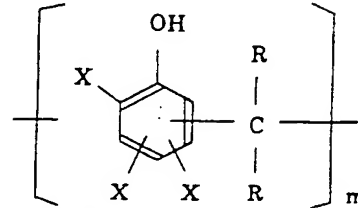
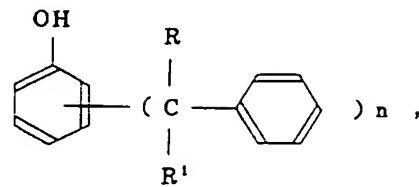
(2・2-ジメチルトリメチレンジオキシ)ビス
プロピルアミン、シスおよびトランス-[1・4-
シクロヘキシレンビス(メチレンジオキシ)]ビス
プロピルアミン、3・3'-(パラキシリレンジ
オキシ)ジプロピオン酸等の分子中にエーテル結
合を有するジアミン類および二塩基酸類が使用さ
れる。また分子中にエーテル結合を有する上記の
ジアミン類および二塩基酸と前述のキシリレンジ
アミンとからなる単独重合体または共重合体に適
用することもできる。

本発明に使用される次亜リン酸成分を有する化
合物は次亜リン酸(H_3PO_2)および濃厚に着色
していない次亜リン酸金属塩であつて、金属塩と
してナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛、
アルミニウム、マンガ、コバルト等があげられ
る。次亜リン酸成分を含有ないし付着させる量は
次亜リン酸(H_3PO_2)に換算して10~1000
ppmである。この量が1000ppmを超える
も白色度はそれ以上に向上せず、却つて重合体の
透明性が減少し、粘度安定性、染色性等が低下す
る傾向がみられる。また付着量が10ppmより
少ないときは白色度の改善は期待されない。重合
原料によつて重合体の着色性は異なるものであつ
て、次亜リン酸成分の量は重合原料に応じて変更
し得るものである。一般にはキシリレンジアミン
を単独でジアミン成分として重合されたポリアミ
ドには次亜リン酸成分を重合過程および中間成形
物に添加した全量を20~1000ppm、好まし
くは50~700ppm、共重合体においてはキシ
リレンジアミン量に応じて10~500ppm、好
ましくは20~300ppmを含有させることが
好ましい。

本発明において中間成形物とは最終成形物を製
造するために再溶融せしめられる固型重合体であ
り、例えばチップ、粉末、リボン状物、スバゲッ
タイ状物、フィルム状物、など再溶融機に供給し
易い形態であればよい。

これらの中間成形物に次亜リン酸成分を付着さ
せるに当たつては、この中間成形物を次亜リン酸ま
たはその塩類の溶液中に浸漬させるか中間成形物
に該溶液をふりかけたり吹き付けたりしたのち所
望により乾燥させるのが最も便利である。しかし
中間成形物が粉末であれば次亜リン酸またはその
塩類を単に粉末状で混合すればよい。また式

4



(R, R'は水素、アルキル基、アリール基、シ
クロアルキル基、アラルキル基、またはアルキル
アリール基を示し、Xは水素またはハロゲンを示
し、mおよびnは1~3の整数を示す。)

等で表わされるフェノールの誘導体で中間成形
物を前処理し次亜リン酸塩を粉末状でまぶすのも
よい。これは他の安定剤を次亜リン酸塩と併用す
る場合に特に便利である。重合過程および中間成
形物にそれぞれ次亜リン酸類を添加、付着させる
場合は次亜リン酸の金属塩を使用するのが望まし
く、各段階で重合体に対して10~300ppmの
範囲で添加することによつて白色度の優れたもの
が得られる。

生成せるポリアミド白色度は、ポリアミド20
gをギ酸100mlに溶解して厚さ10mmの石英ガ
ラスセルに入れ、分光光度計により波長340~
800mμの範囲で測定した透過率を自動記録用
紙上に描き、描かれた曲線と測定波長域および透
過率0%の直線で囲まれる面積(T_s)と、同波
長域および透過率0%、100%で囲まれる面積
(T_{100})の比(T_s/T_{100})をもつて定義し
評価した。このように評価された白色度と肉眼に
よる着色の鑑識とは次のように対応される。

白 色 度	肉 眼 鑑 識
>0.7	無色
0.7 ~ 0.65	極微黄色
0.65 ~ 0.60	微黄色
<0.6	黄色

本発明において白色度が改善されたポリアミド
は白色度がほぼ0.7以上のものであつて、肉眼に

5

6

て純白と鑑識されるものである。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。
実施例において部とあるは重量部を示す。

実施例 1

メタキシリレンジアンモニウムアジベート 30部、水100部の割合のナイロン塩水溶液をオートクレーブに仕込むと同時に次亜リン酸またはその塩の所定量およびナイロン塩に対して1モル%のアジピン酸(粘度安定剤)を添加したのち徐々に昇温して180℃に保つて水を放出させる。次に265℃まで昇温して水を殆んど追出し徐

※ 徐々に減圧にして最終減圧度10 mm Hgに保ちつつ

30分間加熱を続け重合反応を完了させた。得られたポリアミドはオートクレーブの底部から排出し常法により水で急冷してチップとした。生成せる重合体の極限粘度は次亜リン酸類の含有量により多少異なるがほぼ1.0であつた。このチップに更に所定量の次亜リン酸塩をまぶし、重合体チップおよびチップを減圧窒素気流中で70℃, 80℃, 100℃で1時間加熱処理した重合体に関し白色度と次亜リン酸類含有量の関係をまとめたものは次表のとおりである。

No	次亜リン酸類	添加量 (ppm)		チップ熱処理	白 色 度	
		重合時	チップ時		重合後	チップ熔融後
1	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	33	0	80(℃)	0.77	0.65
2		33	30	"	"	0.79
3		"	100	"	"	0.80
4		660	0	90	0.88	0.70
5		"	30	"	"	0.88
6		"	100	"	"	0.90
7	H_3PO_2	500	200	70	0.85	0.88
8		"	"	80	"	0.82
9		"	"	95	"	0.80
10		"	"	110	"	0.80
11		"	500	80	"	0.89
12		"	"	95	"	0.89
13		"	"	110	"	0.85
14	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	80	10	95°	0.76	0.60
15		"	50	"	"	0.77
16		"	100	"	"	0.79
17		270	20	"	0.81	0.79
18		"	40	"	"	0.83
19		"	80	"	"	0.83
20		540	0	68°	"	0.82
21		"	10	"	"	0.82

No.	次亜リン酸類	添加量 (ppm)		チップ熱処理	白 色 度	
		重合時	チップ時		重合後	チップ溶解後
2 2	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	5 4 0	2 0	6 8°	0.8 4	0.8 3
2 3		"	2 0	1 0 0°		0.8 0
2 4		"	5 0	"		0.8 3
2 5		"	1 0 0	"		0.8 8
2 6	NaH_2PO_2	3 7	2 0	9 5°	0.7 7	0.7 2
2 7		"	3 5	"	0.7 7	0.7 9
2 8		"	7 0	"	0.7 7	0.8 0
2 9		2 0 0	5 0	9 5	0.8 5	0.8 7
3 0		"	1 0 0	"	"	0.8 7
3 1		"	2 0 0	"	"	0.9 0
3 2		3 6 0	3 0	8 0	0.8 7	0.8 8
3 3		"	6 0	"		0.8 7
3 4		"	1 2 0	"		0.9 1
3 5		"	3 0	1 1 0		0.8 3
3 6		"	6 0	"		0.8 7
3 7		"	1 2 0	"		0.8 7

上表よりチップの溶解前に次亜リン酸類を添加しない場合または添加してもその量が30 ppm 未満の場合はチップを再溶解するとチップの加熱処理温度が80℃以下でも白色度は殆んど変わらないか低下することが解る。しかしチップの加熱処理温度が100℃以上になると再溶解後の白色度の低下は防止できても向上は期待できないことがわかる。これは重合時に添加したのも再溶解時には有効でないのと同様の理由によるものと思われる。また次亜リン酸類はいずれも次亜リン酸根 (H_2PO_2) の含有量として換算した値を示し、次亜リン酸よりその金属塩の方が白色度の向上により有効であることがわかる。

実施例 2

実施例1のメタキシリレンジアミンの代わりに40 パラキシリレンジアミン/メタキシリレンジアミンのモル比が27/73の混合ジアミンを用いほぼ同様に操作して(ただし水を放出したのち次亜リン酸類を添加し常圧で273℃で重合を完了し

た)得たチップについての加熱処理後の白色度の測定結果は実施例1とはほぼ同様の傾向を示した。

実施例 3

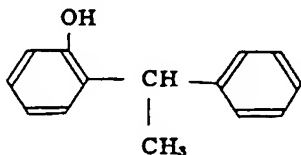
パラキシリレンジアミン/メタキシリレンジアミンのモル比が27/73の混合ジアミンとアジピン酸の塩2部を1・3-シクロヘキサジビス(メチルアミン)とアジピン酸の塩8部、水30部の割合でオートクレーブに仕込み次亜リン酸類を添加しないで加熱し150℃で水を殆んど放出したのち NaH_2PO_2 を30 ppm 添加し、268℃に昇温し常圧で重合を完了しアンダーウォーターペレタイザーで直径約1~1.5 mmの粒状物を得た。

この粒状物をそのまま85℃で乾燥し再溶解して得られた繊維の白色度は0.67であつたが乾燥時に $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ を粒子の表面にまぶして(約45 ppm)乾燥し、再溶解して得た繊維の白色度は0.82であつた。ただし乾燥前の白色度は0.80であつた。

実施例 4

パラキシリレンジアミン/メタキシリレンジアミンのモル比が45/55の混合ジアミンとアジピン酸から得たナイロン塩1.5部、ε-カプロラクタム8.5部、水1部の割合でオートクレーブに仕込み次亜リン酸類を160 ppm 添加して6 kg/cm以下で150℃に保つて水を放出し260℃に昇温し常圧で重合を完了し水中に押し出しチップを得た。

得たチップを抽出、水洗しドラム乾燥機でチップ100部に対して式



15

で示される化合物を0.1部を添加し50℃で20分間かきまぜてチップ表面に均一に付着させ、更にCa(H₂PO₂)₂をチップに対して30 ppm 添加し75℃で30分間かきまぜたのち常法によ

りエクストルーダーで再溶融しガット状フィラメントに成型した。

得たフィラメントの白色度は0.88であつた。乾燥機でCa(H₂PO₂)₂をまぶさなかつたものの白色度は0.81、抽出水洗後のチップのそれは0.84であつた。

⑤特許請求の範囲

1 キシリレンジアミンを成分とするポリアミド成形物を作るにあたり、(1)次亜リン酸成分を該ポリアミド製造の仕込み段階に配合し、かつ(2)更に次亜リン酸成分を該重合生成体を中間成型物に固化したのち再溶融するに先立ち該中間成型物の表面に付着または吸着させることを特徴とする白色度の改善された成型物の製造方法。

⑥引用文献

特 公 昭32-10694

特 公 昭43-1507

特 公 昭43-9388

米国特許 2510777